

(51)

Int. Cl. 2:

C 04 B 33

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 03 C 9-00

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördenregister

(11)

# Offenlegungsschrift 23 56 524

(21)

Aktenzeichen:

P 23 56 524.4

(22)

Anmeldetag:

13. 11. 73

(43)

Offenlegungstag:

28. 5. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Binde- und Glasurmittel für körniges Gesteinsmaterial und dessen Verwendung

(71)

Anmelder:

Wüstefeld, Claus, 7035 Waldenbuch

(72)

Erfinder:

gleich Anmelder

DT 23 56 524 A1

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

DT 23 56 524 A1

2356524

Anmelder:

Claus Wüstefeld  
7035 Waldenbuch  
Panoramaweg 17

Stuttgart, den 9. November 1973

P 2790 S/kg

Binde- und Glasurmittel für körniges Gesteins-  
material und dessen Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Binde- und Glasurmittel für körniges Gesteinsmaterial in Form einer Dispersion von Silikaten in einem wässrigen Dispersionsmittel.

Wie allgemein bekannt, werden Glasuren auf keramischen Erzeugnissen gewöhnlich dadurch hergestellt, daß sehr feingemahlene Glasfritten in einer solchen Menge Wasser aufgeschwemmt werden, wie es zum Aufbringen des Materials auf die zu glasierende Oberfläche erforderlich ist, und

./.

509822/0370

dann der Körper mit der aufgetragenen Schicht auf Temperaturen von über  $1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird, um das Wasser zu verdampfen und die Glasfritte zum Schmelzen zu bringen, so daß eine einheitliche Glasur entsteht. Das von der Aufschwemmung der Glasfritten in Wasser gebildete Glasurmittel bildet, weil Gläser im wesentlichen aus Silikaten bestehen, eine Dispersion von Silikaten in Wasser. Das Aufbringen von Glasuren in dieser Weise ist relativ kostspielig, weil zunächst aus geeigneten Rohstoffen die Glasfritten hergestellt werden müssen und das Herstellen der eigentlichen Glasur die Anwendung sehr hoher Temperaturen erfordert.

Es ist weiterhin bekannt, Silikate und Phosphate als Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern aus Gesteinsmaterial zu verwenden. So ist es aus der FR-PS 992 220 bekannt, Formkörper aus einer Sandmischung unter Verwendung einer Alkalisilikatlösung, nämlich Natronwasserglas, als Bindemittel herzustellen. Das Wasserglas wird zu der Sandmischung in einer solchen Menge hinzugefügt, daß eine formbare Masse entsteht, die dann zu Formkörpern gepreßt und entweder an der Luft oder bei Temperaturen bis maximal  $200^{\circ}\text{C}$  ausgehärtet wird. Die auf diese Weise hergestellten Formkörper haben zwar eine annehmbare Festigkeit, sind jedoch wegen der Wasserlöslichkeit des Wasserglases nicht wetterbeständig. Zur Erhöhung der Druckfestigkeit können diese bekannten Formkörper mit Magnesiumsilicofluorid behandelt werden. Ein Glasieren eines solchen Formkörpers, wie es für manche Anwendungszwecke erwünscht wäre, ist nicht möglich, weil der Formkörper den zum Glasieren erforderlichen Temperaturen nicht standhält.

./.

Es ist weiterhin aus der Zeitschrift "Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft e.V.", Band 37 (1960), Heft 8, S. 362 bis 367, und Band 40 (1963), Heft 7, S. 399 bis 408, ein Bindemittel für keramische Zwecke bekannt, das von einer Monoaluminiumphosphatlösung gebildet wird. Dieses Bindemittel wird vornehmlich dazu verwendet, feuerfeste Rohstoffe zu binden, um brennfähige Formkörper zu bilden. Dieses Bindemittel ergibt eine maximale Druckfestigkeit bei einer Aushärtungstemperatur von etwa  $600^{\circ}\text{C}$ , jedoch sinkt die Druckfestigkeit rasch ab, wenn die Temperatur über diesen Wert gesteigert wird, wie es beispielsweise zum Glasieren solcher Formkörper erforderlich wäre. Bei der Herstellung von feuerfesten Formkörpern soll das Bindemittel lediglich dazu dienen, brennfähige Formkörper zu bilden, während bei der Erhitzung dieser Formkörper über  $600^{\circ}\text{C}$  hinaus die durch das Bindemittel gegebene chemische Bindung durch eine keramische Bindung ersetzt wird.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Bindemittel für körniges Gesteinsmaterial zu schaffen, das wasserfest ist und auch ein Brennen der damit hergestellten Formkörper zuläßt, damit die Formkörper mit Glasuren versehen werden können.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch ein Bindemittel gelöst, bei dem das Dispersionsmittel aus einer konzentrierten, etwa 30 bis 50%igen Lösung von Phosphaten oder Silikaten und Boraten in Wasser besteht und die Silikate in Form von vorzugsweise basischen, magmatischen Gesteinen mit einer Korngröße von 0 bis 0,09 mm vorliegen.

./.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Bindemittels lassen sich unter Anwendung relativ niedriger Temperaturen im Bereich zwischen 200 und 600°C wasserfeste Formkörper herstellen, die beispielsweise zur Verwendung als Verkleidungsplatten geeignet sind. Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Bindemittel aber auch gleichzeitig als Glasurmittel geeignet und ergibt ebenfalls schon bei Temperaturen von 200 bis 600°C wetterfeste und bei Verwendung eines geeigneten Pigmentes sehr dekorative Überzüge. Da das erfindungsgemäße Binde- und Glasurmittel aus sehr billigen Ausgangsstoffen besteht und sowohl zur Herstellung der Formkörper als auch zur Herstellung der Glasuren keine sehr hohen Temperaturen erforderlich sind, sind die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Binde- und Glasurmittels hergestellten Formkörper und Glasuren sehr billig. Dabei ist noch von besonderem Vorteil, daß bei Formkörpern, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Binde- und Glasurmittels hergestellt worden sind, das Bindemittel und das Glasurmittel die gleiche Beschaffenheit haben, so daß sich Binde- und Glasurmittel nicht gegenseitig stören können. Darüber hinaus kann durch Verwendung eines geeigneten Gesteinsmaterials für die Formkörper erreicht werden, daß eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Formkörpers und der Glasur besteht, was für die Beständigkeit und Rissefreiheit der Glasur von erheblicher Bedeutung ist. Ferner sind für die Güte einer Glasur die elastischen Eigenschaften, die Viskosität und die Oberflächenspannung der Schmelze maßgebend. Diese Eigenschaften bestimmen aber auch die Qualität der mit dem

./.

erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellten Formkörper. Daher ist eine praktisch vollständige Übereinstimmung der Eigenschaften zwischen Glasur und Formkörpern zu erwarten.

Geeignete Materialien für die Lösung des erfindungsgemäßen Binde- und Glasurmittels sind außer sauren, primären Alkaliphosphaten u.a. polymerisierte Natriummetaphosphate, z.B. in Form des Kurrolschen Salzes (vernetztes  $(\text{NaPO}_3)_x$ ), des Maddrellschen Salzes (kettenförmiges  $(\text{NaPO}_3)_y$ ) oder des Grahamschen Salzes (vernetztes  $(\text{NaPO}_3)_z$ ), die löslichen primären Phosphate des Aluminiums, Magnesiums und anderer Metalle, die Natriumborate sowie Borsäure zusammen mit Natriummetasilikat. Daß die Möglichkeit besteht, durch die gemeinsame Verwendung von Borsäure und Natriummetasilikat die für das erfindungsgemäße Binde- und Glasurmittel benötigte, hochkonzentrierte Lösung zu erzielen, ist angesichts der geringen Löslichkeit von Borsäure allein höchst überraschend. Während die Löslichkeit von Borsäure in Wasser bei Raumtemperatur nur etwa 4 g Borsäure auf 100 g Wasser beträgt, lösen sich in 100 g Wasser bei Zusatz von 100 g Natriummetasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 37,5 g Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), so daß man 237,5 g Dispersionsmittel enthält, in welchem beispielsweise 200 bis 250 g Basaltstaub dispergiert werden können, um ein fertiges Bindemittel zu erhalten. Basaltstaub ist für das zu dispergierende Silikat besonders geeignet und steht zugleich in großen Mengen für geringe Kosten zur Verfügung, weil es bei der Herstellung von Basaltschotter als Abfallprodukt in den Zyklonen der Basaltwerke und ggf. auch als Siebfraktion anfällt. Ein besonders hoch-

./.

wertiger Ausgangsstoff für das erfindungsgemäße Binde- und Glasurmittel ist der in magmatischen Gesteinen vorkommende Wollastonit.

Wenn die Lösung des erfindungsgemäßen Binde- und Glasurmittels Alkalisalze enthält, hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das Molverhältnis  $R_2O:B_2O_3$  bzw.  $R_2O:P_2O_5$  den Wert 3:2 hat. In den vorstehenden Gleichungen bedeutet R jeweils das Alkaliatom. Um das Molverhältnis einzustellen, kann der Alkaligehalt der Lösung ggf. mit  $Na_2CO_3$  oder  $NaHCO_3$  oder einer ähnlichen Alkaliverbindung korrigiert werden. Enthält das Dispersionsmittel  $NaPO_3$  und ist daher schwach sauer ( $p_H = 6$  bei 1%iger Lösung), so entwickelt sich bei Zugabe von  $NaHCO_3$  Kohlendioxid. Das sich bildende  $CO_2$  kann dann, wenn unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels ein Formkörper hergestellt werden soll, als Treibmittel verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Binde- und Glasurmittel kann weiterhin vorteilhaft zusätzlich ein tonerdehaltige Mineral enthalten. Bei der Erhitzung des Binde- und Glasurmittels beim Herstellen oder Glasieren von Formkörpern wird dessen disperser Stoff teilweise zersetzt. Dabei entstehen Tonerdegele, welche die Bindung fördern und daher besonders bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion als Bindemittel nützlich sind.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion als Glasurmittel kann diese je nach Art der Aufbringung auf den zu glasierenden Gegenstand mit Wasser auf eine geeignete Konsistenz eingestellt werden. Weiterhin kann

./.

die Dispersion zusätzlich ein Pigment erhalten, um der Glasur die gewünschte Farbe zu geben. Eine besonders als Glasur geeignete, bevorzugte Dispersion nach der Erfindung besteht aus etwa 50 Gewichtsteilen Monoaluminiumphosphatlösung und 50 Gewichtsteilen Wollastonit. Eine daraus hergestellte Glasur zeichnet sich durch besondere Härte und Festigkeit aus. Ebenfalls eine besonders gute Glasur ergibt eine Dispersion, die 78 Gew.% magmatisches Gesteinsmaterial, 14 Gew.% Natriumcalciumborat in Form von Ulexit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) und 8 Gew.% Ton enthält.

Eine andere, besonders als Bindemittel geeignete Dispersion enthält 70 Gewichtsteile magmatisches Gesteinsmaterial, 30 Gewichtsteile Ton und 2 Gewichtsteile Borphosphat ( $\text{BPO}_4$ ).

Das erfindungsgemäße Binde- und Glasurmittel wird gewöhnlich durch übliches Lösen der angegebenen Stoffe in Wasser und dispergieren des Gesteins- oder Mineralstaubes in der Lösung hergestellt. Beim Einsatz gewisser Ausgangsstoffe oder für bestimmte Anwendungszwecke kann die Herstellung des erfindungsgemäßen Binde- und Glasurmittels auch nach anderen Verfahren erfolgen. So hat die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Binde- und Glasurmittels zum Gegenstand, das darin besteht, daß 55 bis 73 Gew.% eines magmatischen Gesteinsmaterials oder Minerals und 25 bis 45 Gew.% Bruchmaterial von borat- und/oder phosphathaltigen Gläsern sowie ggf. tonerdehaltiges Material in einem Autoklaven mit Wasser bei einer Temperatur von etwa  $200^\circ\text{C}$  umgesetzt wird. Bei diesem Verfahren gehen die

./.



borat- und/oder phosphathaltigen Gläser in Lösung und bilden so eine 30 bis 50%ige Lösung von Phosphaten oder Silikaten und Borat in Wasser, in der dann das Gesteinsmaterial oder die Mineralien dispergiert werden. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Verwendung von Abfallprodukten zur Herstellung der Lösung und ist darüber hinaus günstig, wenn die dispergierten Stoffe aus einem magmatischen Gestein oder Mineral mit geringer Basizität oder gar mit einem hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt bestehen sollen. Die auf diese Weise erhaltene Dispersion ergibt sowohl ein gutes Bindemittel als auch ein gutes, in manchen Fällen schwach opaleszentes Glasurmittel.

Nach einem weiteren Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Binde- und Glasurmittels kann eine Mischung von Alkalitrisilikat, Alkalibicarbonat und Borsäure oder Alkaliphosphat in Wasser gelöst werden, so daß sich in der Lösung aus dem Alkalitrisilikat und dem Alkalibicarbonat unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Wasser Alkalimetasilikat bildet. Diese Art der Herstellung ist besonders von Vorteil, wenn die erfindungsgemäße Dispersion als Bindemittel für Formkörper verwendet werden soll, weil dann das sich bei der Herstellung der Lösung bildende  $\text{CO}_2$  als Treibmittel zum Aufschäumen der die Formkörper bildenden Masse verwendet werden kann. In diesem Fall ist es besonders vorteilhaft, die trockene Mischung von Alkalitrisilikat, Alkalibicarbonat und Borsäure oder Alkaliphosphat körnigem magmatischem Gesteinsmaterial oder Mineral, das ~~wenigstens zum Teil eine Körnung von 0 bis 0,09 mm~~ Größe aufweist, beizufügen und durch Zugabe von Wasser

zu dem Gesteinsmaterial in Lösung zu bringen. In der innerhalb des Gesteinsmaterials oder Minerals hergestellten Lösung dispergiert dann der Teil des Gesteinsmaterials oder Minerals, dessen Körnung zwischen 0 und 0,09 mm liegt, um das erfindungsgemäße Bindemittel zu bilden. Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels eingesetzte Mischung kann besonders vorteilhaft aus etwa 7 Gew.Teilen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , etwa 9 Gew.Teilen  $\text{NaHCO}_3$  und etwa 10 Gew.Teilen  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestehen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zur Herstellung von Formkörpern sowie zur Herstellung von glasierten Teilchen. Bei der Herstellung von Formkörpern können das Bindemittel oder dessen Ausgangsstoff in einer solchen Menge mit einem körnigen Gesteinsmaterial vermischt werden, daß eine formbare Masse entsteht. Aus der formbaren Masse werden dann Formkörper hergestellt und bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C ausgehärtet. Die auf diese Weise hergestellten Formkörper haben eine hohe Druckfestigkeit und sind wasserfest. Das Gesteinsmaterial kann insbesondere aus Basalt, Diabas, Melaphyr oder ähnlichen Gesteinen bestehen. Die Korngröße sollte zweckmäßig als 5 mm betragen.

Das erfindungsgemäße Bindemittel ist nicht nur zur Herstellung von Formkörpern hoher Festigkeit geeignet, sondern läßt auch das Brennen der Formkörper bei etwa 1000°C zu, wodurch eine Steigerung der Festigkeitswerte der Formkörper über diejenigen erreicht werden kann, die durch Aushärten der Formkörper bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C erzielbar sind. Außerdem

./.

ist es möglich, den Brennvorgang unmittelbar zum Aufbringen einer Glasur auszunutzen. Es ist also bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel nicht erforderlich, die Formkörper besonders zu brennen, bevor sie mit einer Glasur versehen werden. Wie oben bereits dargelegt, ist es dabei von besonderem Vorteil, daß Glasurmittel und Bindemittel die gleiche Zusammensetzung haben.

Wird das erfindungsgemäße Glasurmittel zur Herstellung von glasierten Steinchen verwendet, so wird das Glasurmittel in einer solchen Menge mit einem grobkörnigen Gesteinsmaterial vermischt, daß die einzelnen Teile des Gesteinsmaterials mit einem Film des Glasurmittels beschichtet werden, und es werden dann die beschichteten Teile unter ständiger Bewegung einer Temperatur von 200 bis 600°C ausgesetzt. Dabei entsteht auf den einzelnen Teilen des Gesteinsmaterials ein wetterfester Überzug, dessen Farbe von dem Pigment abhängt, das dem Glasurmittel beigemischt war. Diese glasierten Steinchen können beispielsweise als Zuschläge für Putze, als Material für die Außenschichten von Waschbeton und dgl. Zwecke benutzt werden. Auch hier kann das Gesteinsmaterial wiederum aus Basalt, Diabas, Andesit, Melaphyr und ähnlichen Natursteinen bestehen. Die Korngröße sollte zweckmäßig mehr als 1 mm betragen. Endlich ist es auch hier möglich, die beschichteten Teile bei etwa 1000°C zu brennen, wenn eine besonders glänzende und dauerhafte Oberfläche erzielt werden soll.

./.

Unter Verwendung des erfindungsgemüßen Bindemittels lassen sich letztlich auch noch poröse Formkörper dadurch herstellen, daß das Bindemittel oder dessen Ausgangsstoffe, einschließlich Wasser, in einer solchen Menge mit einem Gesteinsmehl der Korngröße von 0 bis 0,09 mm vermischt wird, daß eine formbare Masse entsteht, daß aus der formbaren Masse ein Formkörper hergestellt und bei Temperaturen zwischen 140 und 200°C langsam getrocknet und endlich bei Temperaturen zwischen 700 und 900°C zur glasigen Erweichung und zum Aufschäumen infolge Abgabe des Restwassers gebracht wird. Hierbei entstehen glasartige Formkörper, die für vielfältige Anwendungszwecke geeignet sind.

Allgemein ist festzustellen, daß ein hoher Gehalt an basischen Oxiden und Borsäureanhydrid die Schmelzbarkeit des Materials stark verbessert und die Masse besonders für die Herstellung von Schaumglas und für die Verwendung als Glasurmasse geeignet macht. Glasuren aus magmatischem Gesteinsmaterial und solchen Mineralien kristallisieren leicht. Die Kristallisation der Glasuren wird durch einen erheblichen Gehalt an Oxiden des Eisens und zweiwertiger Metalle begünstigt. Wird das Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{MO}$ , wenn M ein Metallatom bedeutet, auf 2,3 erhöht und wird auch der Gehalt an Alkalien und Borsäureanhydrid erhöht, so verringert sich das Kristallisationsvermögen der Glasur sehr stark. Die Kristallisation kann weiterhin durch unterschiedliche Betriebswerte beim Brennen geändert werden. Bei höheren Temperaturen, höherer Brenngeschwindigkeit und

./.

höherer Abkühlungsgeschwindigkeit werden die Bedingungen für ein Abscheiden und Wachsen von Kristallen erschwert.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion als Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern sind dagegen Kristallbildungen erwünscht. In nach der Erfindung hergestellten Formkörpern wurden die Kristalle folgender Mineralien identifiziert:

Pseudo-Wollastonit	$\text{CaSiO}_3$
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Carnegit	$\text{NaAlSiO}_4$

Diese Kristalle sind die Ursache für erhebliche Festigkeitssteigerungen, die durch Brennen der Formkörper bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  erzielt werden können. Die Bildung von Pseudo-Wollastonit wird besonders bei Verwendung eines phosphathaltigen Bindemittels begünstigt und kann durch Zugabe von Wollastonit zur Mischung der Ausgangsstoffe zusätzlich gefördert werden. Auf diese Weise lassen sich besonders harte Formkörper herstellen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Es wurde zunächst eine Lösung aus 10 Gew.Teilen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 3,6 Gew.Teilen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in 10 Gew.Teilen Wasser hergestellt, indem zunächst das Natriummetasilikat in das Wasser eingerührt und dann unter Zugabe der Borsäure

./.

gänzlich zur Lösung gebracht wurde. 20 Gew.Teile dieser Lösung wurden zu 100 Gew.Teilen eines Basaltmaterials hinzugegeben, das zu 40% aus einem Anteil mit einer Korngröße zwischen 0,63 und 2,0 mm, zu weiteren 40% aus einem Anteil mit einer Korngröße von 0,09 bis 0,63 mm und zu etwa 20% aus Basaltmehl mit einer Korngröße von weniger als 0,09 mm bestand. Beim Durchmischen des Basaltmaterials und der Lösung entstand aus der Lösung und dem Staubanteil des Basaltmaterials eine als Bindemittel wirkende Dispersion. Die durch die Zugabe der Alkalisilikatlösung eingebrachte Wassermenge war gleichzeitig ausreichend, um aus dem Basaltmaterial eine gut durchfeuchtete, formbare Masse zu bilden. Aus dieser Masse wurden in Eisenformen Platten von etwa  $100 \times 150 \text{ cm}^2$  Größe und 2 cm Dicke hergestellt. Zur Verdichtung des Materials wurde die Masse in die Formen eingerüttelt. Anschließend wurden die Platten in den Formen bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  getrocknet und ausgehärtet. Die auf diese Weise erhaltenen Formplatten waren wasserfest und damit absolut wetterbeständig. Ihre Druckfestigkeit betrug etwa  $200 \text{ kg/cm}^2$ .

#### Beispiel 2

Die nach Beispiel 1 hergestellten Formplatten wurden nach dem Herausnehmen aus den Formen mit einer Glasur beschichtet, die aus 50 Gew.Teilen der nach Beispiel 1 hergestellten Alkalisilikatlösung und 50 Gew.Teilen Basaltmehl bestand. Die mit der Glasurschicht versehenen

./.

Formplatten wurden dann bei  $1000^{\circ}\text{C}$  gebrannt. Die gebrannten Formplatten hatten eine erhöhte Druckfestigkeit von etwa  $300 \text{ kg/cm}^2$  und waren mit einer glänzenden, äußerst widerstandsfähigen Glasur versehen. Die Glasur kann mit Metalloxiden als Farbpigmenten gefärbt werden, wozu etwa 1% Metalloxid, bezogen auf die Trockenmasse der Glasur, benötigt werden.

### Beispiel 3

Zu 100 Gew.Teilen eines Basaltmaterials, wie es in Beispiel 1 verwendet wurde, wurden 15 Gew.Teile einer pulverförmigen Mischung gegeben, die aus etwa 7 Gew. Teilen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , etwa 9 Gew.Teilen  $\text{NaHCO}_3$  und etwa 10 Gew.Teilen  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestand. Zu der trockenen Mischung dieser Stoffe wurde so viel Wasser hinzugefügt, wie erforderlich war, um eine feuchte, formbare Masse zu erhalten. Diese Masse wurde dann wiederum zur Herstellung von Platten in Formen gefüllt. Die Platten hatten eine Fläche von  $100 \times 150 \text{ cm}^2$  und eine Dicke von 2 cm. Die so gebildeten Formkörper wurden dann bei  $200^{\circ}\text{C}$  ausgehärtet. Unter dem Einfluß der Wärme reagieren das Natriumsilikat und das Natriumdicarbonat des Bindemittelpulvers zu Natriummetasilikat, das dann zusammen mit dem Natriumphosphat in dem der Mischung beigegebenen Wasser in Lösung geht. Die Lösung bildet dann wiederum mit dem in dem Gesteinsmaterial enthaltenen Basaltmehl die Bindemitteldispersion. Beim Umsetzen des Natriumsilikats und des Natriumdicarbonats

./.

wird außer Wasser  $\text{CO}_2$  frei, das ein Auftreiben der Formkörper bewirkt. Die Höhe der in den Eisenformen gebildeten Platten wurde durch das freigesetzte  $\text{CO}_2$  auf 3 cm erhöht. Die ausgehärteten Platten hatten eine Druckfestigkeit von  $150 \text{ kg/cm}^2$ . Die Dichte betrug  $1 \text{ g/cm}^3$ . Auch diese geschäumten Formplatten sind wetterbeständig und lassen sich in vielfältiger Weise einsetzen. Insbesondere können sie wiederum in der in Beispiel 2 angegebenen Weise mit einer Glasur versehen und als leichte glasierte Verkleidungsplatten benutzt werden.

#### Beispiel 4

Zu 150 Gew.Teilen eines Basaltmaterials mit einer Korngröße von 1 bis 5 mm wurden 2 Gew.Teile einer Dispersion gegeben, die zu gleichen Teilen aus der nach Beispiel 1 hergestellten Alkalisilikatlösung und Basaltpulver mit einer Korngröße von weniger als 0,09 mm sowie einer geringen Menge Pigment bestand. Diese Stoffe wurden gründlich durchmischt, so daß sich die einzelnen Teile des Basaltmaterials mit einem Film der Dispersion als Glasurmittel überzogen. Um einen gleichmäßigen Überzug zu gewährleisten, wurde noch eine geringe Menge Wasser hinzugefügt. Die Wassermenge war geringer als 1 Gew.Teil. Danach wurde das mit dem Film beschichtete Gesteinsmaterial in einem Drehrohrofen auf maximal  $600^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Material wurde in dem Drehofen ständig umgewälzt, so daß sich ein freifließendes Granulat bildete,

./.



dessen Teilchen mit einer farbigen Glasur überzogen waren. Die auf diese Weise erhaltene Glasur ist wetterfest, so daß das erhaltene Farbgranulat als Zuschlagstoff für Putze, zur Herstellung der Sichtflächen von Waschbeton, als Mosaikmaterial und dgl. geeignet ist. Wenn besonders harte und glänzende Glasuren erwünscht sind, kann auch das Granulat anschließend noch bei Temperaturen von etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  gebrannt werden.

#### Beispiel 5

Es wurden 100 Gew.Teile Basaltmaterial, das zu 40% aus Basaltmehl mit einer Korngröße von maximal 0,09 mm und zu 60% aus einer Körnung von 0,09 bis 0,7 mm bestand, 13,7 Gew.Teile Natriumhydrogenphosphat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) und 4,5 Gew.Teilen Natriumbicarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) trocken vermisch. Zu der trockenen Mischung wurden 12 Gew.Teile Wasser gegeben, so daß eine formbare Masse entstand. Aus der Masse wurden dann in Formen Platten von  $100 \times 150 \text{ cm}^2$  und einer Dicke von 2 cm hergestellt. Durch die Wirkung des aus der Reaktion des sauren Phosphates mit Natriumbicarbonat entstehenden Treibmittels  $\text{CO}_2$  wurde die Stärke der Platten erhöht. Die Wirkung verstärkte sich durch allnähliches Erwärmen auf  $200^{\circ}\text{C}$ . Auf diese Weise wurde eine Gesamthöhe der Platten von 4 cm erzielt. Die Druckfestigkeit der Platten betrug nach der Aushärtung etwa  $150 \text{ kg/cm}^2$ . Durch Brennen bei  $1000^{\circ}\text{C}$  konnte die Druckfestigkeit auf etwa  $250 \text{ kg/cm}^2$  erhöht werden.

./.

Beispiel 6

Eine Trockenmischung aus 100 g Basaltstaub, 40 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 15 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  wurde mit so viel Wasser angefeuchtet, daß eine formbare Masse entstand. Die Masse wurde in eine Metallform gefüllt und innerhalb von zwei Stunden langsam auf  $200^\circ\text{C}$  erwärmt. Dabei behält die Masse eine Restfeuchtigkeit von etwa 5%. Danach wurde die Masse auf etwa  $800^\circ\text{C}$  erhitzt, um sie in einen glasigen Erweichungszustand zu bringen. Die Masse wurde bei  $800^\circ\text{C}$  etwa 15 bis 30 Minuten gehalten. Dadurch wurde die Restmenge des Wassers unter Aufschäumen der glasartigen Masse ausgetrieben. Auf diese Weise werden Raumkörper mit einem Gewicht von etwa  $0,2 \text{ g/cm}^3$  erzielt.

./.

Patentansprüche

1. Binde- und Glasurmittel für körniges Gesteinsmaterial in Form einer Dispersion von Silikaten- und einem wässrigen Dispersionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsmittel aus einer konzentrierten, etwa 30 bis 50%igen Lösungen von Phosphaten oder Silikaten und Boraten in Wasser besteht und die Silikate in Form vorzugsweise basischen magmatischen Gesteinen oder Mineralien mit einer Korngröße von 0 bis 0,09 mm vorliegen.
2. Binde- und Glasurmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn die Lösung Alkalisalze enthält und R das Alkaliatom bedeutet, das Molverhältnis  $R_2O:B_2O_3$  bzw.  $R_2O:P_2O_5$  den Wert 3:2 hat.
3. Binde- und Glasurmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion zusätzlich ein tonerdehaltiges Mineral enthält.
4. Binde- und Glasurmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion zusätzlich ein Pigment enthält.
5. Binde- und Glasurmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion aus etwa 50 Gew.Teilen Monoaluminiumphosphatlösung und 50 Gew.Teilen Wollastonit besteht.

./.

6. Binde- und Glasurmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 78 Gew.% magmatisches Gesteinsmaterial oder Mineral, 14 Gew.% Natriumcalciumborat in Form von Ulexit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) und 8 Gew.% Ton enthält.
7. Binde- und Glasurmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 70 Gew.Teile magmatisches Gesteinsmaterial oder Mineral, 30 Gew.Teile Ton und 2 Gew.Teile Borphosphat ( $\text{BPO}_4$ ) enthält.
8. Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Glasurmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 55 bis 75 Gew.Teile eines magmatischen Gesteinsmaterials oder Minerals und 25 bis 45 Gew.Teile Bruchmaterial von borat- und/oder phosphathaltigen Gläsern sowie ggf. tonerdehaltiges Material in einem Autoklaven mit Wasser bei einer Temperatur von etwa  $200^\circ\text{C}$  umgesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Glasurmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Alkalitrisilikat, Alkalibicarbonat und Borsäure oder Alkaliphosphat in Wasser gelöst wird, so daß sich in der Lösung aus dem Alkalitrisilikat und dem Alkalibicarbonat unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Wasser Alkalimetasilikat bildet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die trockene Mischung von Alkalitrisilikat, Alkalibicarbonat und Borsäure oder Alkaliphosphat

./.

körnigem magmatischem Gesteinsmaterial oder Mineral, das wenigstens zsm Teil eine Körnung von 0 bis 0,09 mm Größe aufweist, beigelegt und durch Zugabe von Wasser in dem Gesteinsmaterial in Lösung gebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Mischung aus etwa 7 Gew.Teilen  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , etwa 9 Gew.Teilen  $\text{NaHCO}_3$  und etwa 10 Gew.Teilen  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  besteht.
12. Verwendung des Binde- und Glasurnmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel oder dessen Ausgangsstoffe in einer solchen Menge mit einem körnigen Gesteinsmaterial vermischt wird bzw. werden, daß eine formbare Masse entsteht, aus der formbaren Masse Formkörper hergestellt und endlich diese Formkörper bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C ausgehärtet werden.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gesteinsmaterial aus Basalt, Diabas, Andesit, Melaphyr und ähnlichen Natursteinen besteht und eine Korngröße von weniger als 5 mm aufweist.
14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärteten Formkörper bei Temperaturen von etwa 1000°C gebrannt werden.

./.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärteten Formkörper vor dem Brennen mit einer Glasurschicht versehen werden.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasurschicht aus einem Glasurmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 besteht.
17. Verwendung des Binde- und Glasurmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von glasierten Steinchen, dadurch gekennzeichnet, daß das Binde- und Glasurmittel in einer solchen Menge mit einem grobkörnigen Gesteinsmaterial vermischt wird, daß die einzelnen Teile des Gesteinsmaterials mit einem Film des Binde- und Glasurmittels beschichtet werden, und daß dann die beschichteten Teile unter ständiger Bewegung einer Temperatur von 200 bis 600°C ausgesetzt werden.
18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gesteinsmaterial aus Basalt, Diabas, Andesit, Melaphyr und ähnlichen Natursteinen besteht und eine Korngröße von mehr als 1 mm aufweist.
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Teile bei etwa 1000°C gebrannt werden.

./.

20. Verwendung des Binde- und Glasurmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von porösen Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel oder dessen Ausgangsstoffe, einschließlich Wasser, in einer solchen Menge mit einem magmatischen Gesteins- oder Mineralmehl der Korngröße von 0 bis 0,09 mm vermischt wird, daß eine formbare Masse entsteht, daß aus der formbaren Masse ein Formkörper hergestellt und bei Temperaturen zwischen 140 und 200°C langsam getrocknet und endlich bei Temperaturen zwischen 700 und 900°C zur glasigen Erweichung und zum Aufschäumen infolge Abgabe des Restwassers gebracht wird.

ORIGINAL INSPECTED

509822/0370

THIS PAGE BLANK (3570)



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**This Page Blank (uspto)**